

SÉRIE A, n° 3311

N° D'ORDRE :

4183

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

PIERRE BOUY

1^{re} THÈSE. — RÉACTIONS DANS LE TRIFLUORURE DE BROME. SUR
QUELQUES SELS FLUORÉS DE NITROSONIUM.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 5 DEC 1939 devant la Commission d'examen.

MM. G. CHAUDRON... *Président.*

A. CHRÉTIEN..... } *Examineurs.*
R. LUCAS..... }

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

—
1939

SÉRIE A, n° 3311

N° D'ORDRE :

4183

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

PIERRE BOUY

1^{re} THÈSE. — RÉACTIONS DANS LE TRIFLUORURE DE BROME. SUR
QUELQUES SELS FLUORÉS DE NITROSONIUM.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 15 DEC 1959 devant la Commission d'examen.

MM. G. CHAUDRON... *Président.*

A. CHRÉTIEN..... } *Examinateurs.*
R. LUCAS..... }



PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1959

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

Doyen J. PÉRÈS

PROFESSEURS

G. JULIA	T	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	DE CUGNAC	T	Biologie végétale (S.P.C.N.).
FOCH	T	Mécanique physique et expérimentale.	M ^{lles} CAUCHOIS ...	T	Chimie physique.
DE BROGLIE	T	Théories physiques.	TRELLIER	T	Physique du Globe.
PRENANT	T	Anatomie et Histologie comparées.	L'HÉRITIER	T	Génétique.
PÉRÈS	T	Mécanique des fluides et applications.	GRIVET	T	Radioélectricité.
M. CURIE	T	Physique (S.P.C.N.).	PONCIN	T	Mécanique générale.
BARRABÉ	T	Géologie structurale et Géologie appliquée.	DUBREIL	T	Arithmétique et théorie des nombres.
J. BOURCART	T	Géographie physique et Géologie dynamique.	QUELET	T	Chimie organique.
PLANTEFOL	T	Botanique.	CAIGNARD	T	Géophysique appliquée.
GRASSÉ	T	Evolution des êtres organisés.	CHAMPETIER	T	Chimie macromoléculaire.
PRÉVOST	T	Chimie organique.	COUVILLIER	T	Géologie structurale et Géologie appliquée.
BOULIGAND	T	Application de l'analyse à la Géométrie.	JUNG	T	Pétrographie.
CHAUDRON	T	Chimie appliquée.	TRILLAT	T	Microscopie et diffraction électronique.
WYART	T	Minéralogie.	WIEMANN	T	Chimie org. et structurale.
TEISSIER	T	Zoologie.	JACQUINOT	T	Spectroscopie et Physique céleste.
MANGENOT	T	Biologie végétale.	VASSY	T	Physique de l'atmosphère.
P. AUGER	T	Physique quantique et Relativité.	DESTOUCHES	T	Théories physiques.
MONNIER	T	Physiologie générale.	M. PRUVOST	T	Géologie.
PIVETEAU	T	Paléontologie.	AMIEL	T	Chimie générale (P.C.B.).
ROCARD	T	Physique (E.N.S.).	HOGART	T	Minéralogie.
H. CARTAN	T	Mathématiques (E.N.S.).	J.-P. MATHIEU ...	T	Physique (P.C.B.).
LAFFITTE	T	Chimie générale.	COUTEAUX	T	Biologie animale (P.C.B.).
FAVARD	T	Géométrie supérieure.	MAY	T	Biologie animale (P.C.B.).
COULOMB	T	Physique du Globe.	CHOQUET	T	Calcul diff. et intégral.
M ^{lle} COUSIN	T	Biologie animale (S.P.C.N.).	FELDMANN	T	Biologie (P.C.B.).
CHRÉTIEN	T	Chimie minérale.	GUINIER	T	Physique des solides.
P. DRACH	T	Zoologie.	JOST	T	Physiologie comparée.
KASTLER	T	Physique (E.N.S.).	FORTET	T	Calcul des probabilités.
EPHROSSI	T	Génétique.	SCHWARTZ	T	Calcul différentiel et intégral.
WURMSER	T	Biol. physico-chimique.	CHOUARD	T	Physiologie végétale.
RIVIÈRE	T	Géologie (S.P.C.N.).	MALAVARD	T	Aviation.
GAUTHERET	T	Biologie végétale (P.C.B.).	BRELOT	T	Calcul différentiel.
LUCAS	T	Recherches physiques.	NORMANT	T	Chimie organique.
A. THOMAS	T	Biologie cellulaire.	BÉNARD	T	Chimie (P.C.B.).
ARNULF	T	Optique appliquée.	BUYAT	T	Botanique (E.N.S.).
MAX MORAND	T	Enseignement de physique.	DUGUÉ	T	Statistiques mathématiques.
SOLEILLET	T	Physique.	GELOSO	T	Chimie (S.P.C.N.).
FORTIER	T	Mécanique expérimentale des fluides.	SOULAIRAC	T	Psychophysiologie.
DANJON	T	Astronomie.	ULRICH	T	Physiologie végétale.
LAPORTE	T	Physique générale et Radioactivité.	MARÉCHAL	T	Optique théorique et appliquée.
JANET	T	Mécanique analytique et Mécanique céleste.	KIRRMANN	T	Théories chimiques.
PETIT	T	Biologie maritime.	CHADEFAUD	T	Botanique.
QUENY	T	Météorologie et dynamique atmosphérique.	DESTRIAU	T	Physique (M.P.C.).
GALLIEN	T	Embryologie.	M ^{lles} LE BRETON ..	T	Physiologie générale.
EICHHORN	T	Biologie végétale (S.P.C.N.).	SALEM	T	Mathématiques générales.
			LELONG	T	Mathématiques générales.
			DEVILLERS	T	Anatomie et Histologie comparées.
			EHRESMANN	T	Topologie algébrique.
			FRANÇON	T	Physique (S.P.C.N.).

PROFESSEURS (suite)

GLANGEAUD	T	Géographie physique et Géologie dynamique.	ROUAULT	T	Physique générale.
GODEMENT	T	Mathématiques (M.P.C.).	GAUTHIER	T	Mécanique appliquée.
PISOT	T	Calcul des probabilités.	BARCHIEWITZ		Chimie physique.
E. ROCH	T	Géologie.	BROSSEL		Physique atomique.
SCHATZMANN		Astrophysique.	BUSER		Biologie animale (P.C.B.).
TERMIER	T	Paléontologie stratigraphique.	CAMUS		Biol. vég. (P.C.B.).
ZAMANSKY	T	Mathém. générales.	CASTAING		Physique générale.
LENNUIER		Physique (M.G.P.).	CURIEN		Minéralogie et cristallographie.
RIZET		Génétique.	MOYSE		Physiologie végétale.
ROUTHIER		Géologie appliquée.	NOIROT		Évolution des êtres organisés.
M ^{me} TONNELAT	T	Physique théorique.	PANNETIER		Chimie (S.P.C.N.).
DIXMIER	T	Mathématiques (M.P.C.).	POSSOMPES		Biologie animale (P.C.B.).
SOUCHAY	T	Chimie générale.	PULLMANN		Chimie théorique.
AIGRAIN	T	Électrotechnique.	TEILLAC		Physique nucléaire et radioactivité.
BRUSSET		Chimie minérale.	TONNELAT		Biologie physico-chimique.
M. LEVY		Physique théorique.	VILLE		Économétrie.
M ^{me} CHAIX		Chimie biologique.	WILLEMART		Chimie (P.C.B.).
M ^{me} HUREL-PY		Biologie végétale (P.C.B.).	DODÉ	T	Chimie.
PIAUX		Chimie (P.C.B.).	FREYMAN	T	Physique (S.P.C.N.).
BRUN		Mécanique expérimentale des fluides.	GUINCHET	T	Biologie végétale (Orsay).
LEDERER	T	Chimie des substances organiques naturelles.	ROLLET	T	Chimie (P.C.B.).
M ^{me} DUBREIL-JACOTIN	T	Mathématiques.	M ^{me} JOSIEN	T	Chimie (P.C.B.).
M ^{me} LELONG - FERRAND	T	Mathématiques (E.N.S.).	CHEVALLEY	T	Géométrie algébrique et théorie des groupes.
BELLAIR	T	Géologie (S.P.C.N.).	ARNOULT	T	Physique (Orsay).
COTTE	T	Physique (M.P.C.).	CHAPELLE	T	Physique (Orsay).
J.-E. DUBOIS	T	Chimie (S.P.C.N.).	DELANGE	T	Mathématiques (Orsay).
LAMOTTE		Zoologie (E.N.S.).	DENY	T	Mathématiques (Orsay).
L. ROLLAND		Mécanique des fluides.	P. GERMAIN	T	Mécanique théorique des fluides.
André MICHEL	T	Chimie (S.P.C.N.).	G. LUCAS	T	Géologie.
OLMER	T	Énergétique générale.			

Secrétaire Général Ch. MONIER

A MON MAÎTRE

MONSIEUR ANDRÉ CHRÉTIEN

Professeur à la Faculté des Sciences de Paris

A MES PARENTS

A MA FEMME

A LA MÉMOIRE DE PIERRE BÉVILLARD

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Chimie Minérale de la Sorbonne, sous la direction de M. le Professeur A. Chrétien.

Que mon maître veuille bien trouver ici l'expression de ma profonde gratitude pour l'accueil bienveillant que j'ai rencontré dans son laboratoire, l'affectueuse sollicitude dont il m'a entouré, et les encouragements qu'il n'a cessé de me prodiguer. Je le remercie bien vivement de la confiance qu'il m'a témoignée en me choisissant comme assistant.

M. le Professeur G. Chaudron, Membre de l'Institut, Directeur de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris, et M. le Professeur R. Lucas ont bien voulu m'honorer en faisant partie de mon Jury de Thèse. Je les prie d'agréer mes remerciements les plus respectueux.

Que tous mes camarades du Laboratoire, chercheurs et techniciens, soient assurés du prix que j'attache à leur amitié. Le dévouement d'Alfred Erb m'a été particulièrement précieux.

Je remercie la Société d'Electrochimie et d'Electrometallurgie et des Aciéries électriques d'Ugine qui m'a gracieusement procuré les matières premières fluorées nécessaires à mon travail.

RÉACTIONS DANS LE TRIFLUORURE DE BROME. SUR QUELQUES SELS FLUORÉS DE NITROSONIUM (*)

Par PIERRE BOUY

INTRODUCTION

La chimie des solvants non aqueux a débuté il y a une cinquantaine d'années avec les travaux de Cady (1897), de Franklin et Krause (1898) dans l'ammoniac liquide, puis de Walden et Centnerszwer (1899) avec l'anhydride sulfureux. Mais c'est surtout depuis une vingtaine d'années que cette branche importante de la chimie minérale a pris une extension réelle.

Les solvants fluorés avaient fait l'objet de travaux, surtout le fluorure d'hydrogène, analogue à l'eau (Fredenhagen, 1931). Toutefois, dans les dernières années, c'est le trifluorure de brome BrF_3 qui devait retenir l'attention des chercheurs. Ce corps tient à l'heure actuelle une place de choix parmi les solvants susceptibles de subir une ionisation propre et de provoquer une dissociation électrolytique des corps dissous. Cela est dû à l'ensemble de ses caractères physiques rappelés dans le tableau I, par comparaison à ceux de l'eau.

TABLEAU I

	BrF_3	H_2O
Point de fusion	8°8 C	0° C
Point d'ébullition.	127° C	100° C
Volume moléculaire	48,2 à 8°8	18,8 à 0°
Conductibilité électrique ($\text{ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)	$8,10^{-3}$ à 25°	$6,10^{-8}$ à 25°
Chaleur de fusion.	20,97 cal/g	79,1 cal/g
Constante cryoscopique ($\text{mol}/1\ 000 \text{ g}$)	7,53	1,86
Pression de vapeur à 20°.	7,4 mm Hg	17,5 mm Hg
Constante de Trouton	25,3 cal/°	26,1 cal/°
Constante diélectrique	—	81

(*) Thèse présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris pour obtenir le grade de Docteur ès sciences physiques et soutenue en 1959 devant la Commission d'examen.

Il ressort de ce tableau que le domaine liquide de BrF_3 est très comparable à celui de l'eau et que la tension de vapeur est faible à 20° . Ceci est important pour un solvant dont l'agressivité limite les possibilités opératoires. Le pouvoir solvant est très bon ; il n'est restreint que par la grande réactivité. De nombreux travaux ont été effectués dans ce milieu : action de BrF_3 sur les oxydes et les oxy-sels, puis sur les halogénures — mise en évidence des brome-tétrafluorures alcalins $\text{K}(\text{BrF}_4)$, $\text{Na}(\text{BrF}_4)$... et alcalino terreux — qui possèdent des propriétés basiques envers des composés du type SnF_4 , SbF_5 , AuF_3 ... qui sont alors acides. Ces travaux ont permis de mettre en évidence des « sels » nouveaux, de dégager des méthodes simples de préparation.

H. J. Emeleus, A. G. Sharpe, A. A. Woolf, A. A. Banks (1949) sont les principaux artisans de cette étude.

Nous nous sommes particulièrement intéressés aux dérivés de nitrosonium, c'est-à-dire aux sels dont le cation est NO^+ , l'anion étant de la forme $\text{M}_\text{V}\text{F}_6^-$ ou $\text{M}_\text{IV}\text{F}_6^{=}$. Ces sels ont fait l'objet d'une étude de A. A. Woolf. Ce dernier a envisagé l'existence en solution d'une base « $\text{NO}(\text{BrF}_4)$ » qui donnait naissance à ces « sels » par union aux « acides » métalliques avec élimination du solvant. La formation de cette base a été aussi envisagée dans la solvolysé de certains dérivés tels que $(\text{NO})_2\text{TiF}_6$. Mais les techniques utilisées par les auteurs précédemment cités ne leur ont pas permis de mettre cette « base » en évidence.

Nous l'avons isolée et identifiée et nous avons étudié quelques-unes de ses propriétés tant physiques que chimiques.

Notre travail est en trois parties :

La première partie décrit l'appareillage et les techniques utilisées pour la production du fluor et du trifluorure de brome ; nous avons réalisé une cellule rappelant celle de Lebeau et Damiens, bien adaptée à nos besoins. Les phénomènes de polarisation du diaphragme nous ont amenés à trouver une solution nouvelle dans ce domaine ; un diaphragme de plastique fluoré a été utilisé avec succès.

La préparation du trifluorure de brome a été conduite de manière à obtenir directement un produit pur.

La seconde partie décrit la préparation du brome-tétrafluorure de nitrosonium, et en donne quelques propriétés physiques avec une idée de sa structure.

Enfin, la troisième partie met en valeur les propriétés basiques de NOBrF_4 en solution dans le trifluorure de brome considéré comme milieu ionisant : préparation de sels dérivant du silicium, du germanium, de l'étain, du titane et du manganèse. Pour quelques-uns de ces sels, notre travail comporte une étude conductimétrique.

CHAPITRE PREMIER

Préparation du fluor.

Depuis la découverte du fluor par Moissan en 1886 ⁽¹⁾, diverses cellules à électrolyse ont été décrites. On peut classer en trois groupes les techniques permettant la génération du fluor.

a) **Électrolyse à une température voisine de -20° .** — C'est la méthode de Moissan ⁽²⁾ qui utilise un électrolyte très riche en acide fluorhydrique, environ $\text{KF} + 12\text{HF}$.

b) **Électrolyse à température comprise entre 70° et 100° .** — Elle met en œuvre un électrolyte de composition variant de KF , 3HF à KF , 2HF . Elle a été développée par Lebeau et Damiens ⁽³⁾. Le bain fond aux environs de 70° . Le point de fusion varie relativement peu avec la teneur en HF . On peut utiliser un récipient de cuivre et une anode de nickel.

c) **Électrolyse au voisinage de 250° .** — Elle utilise le fluorure acide de potassium KHF_2 ou KF , HF qui est un produit industriel. Les seules difficultés proviennent de la tenue de l'appareillage en milieu corrosif et aux températures de 250° - 300° C que nécessite la fusion de l'électrolyte. Les cellules sont en cuivre ou mieux en acier ou en alliage à base de magnésium, les anodes sont en graphite. Ce type de cellule est d'un usage moins courant au laboratoire.

A l'heure actuelle, c'est l'électrolyse à des températures comprises entre 70° et 100° qui semble s'être imposée comme méthode de laboratoire. C'est elle que nous avons utilisée. Elle possède de nombreux avantages :

— grande souplesse dans la conduite : domaine étendu aussi bien en température (70° à 100°) qu'en concentration (de KF , 3HF à KF , 2HF) ;

— absence de phénomènes notables de polarisation : le seul inconvénient de ce procédé réside dans l'usure de l'anode et dans la contamination du bain qui en résulte.

⁽¹⁾ MOISSAN, *C. R.*, 1886, **102**, 1543 et 1886, **103**, 202, 256.

⁽²⁾ MOISSAN, *Ann. Chim. et Phys.*, 1887 [6], **12**, 508 et 1891 [6], **24**, 226.

⁽³⁾ LEBEAU et DAMIENS, *C. R.*, 1925, **181**, 917.

Nous avons employé une cellule du type Lebeau et Damiens que nous avons assez considérablement modifiée pour tenir compte des nécessités de notre étude.

Cette cellule a été entièrement construite au laboratoire. Pour sa description, on se reportera aux schémas 1 et 2. Le cliché I en donne une vue d'ensemble.

Description de la cellule.

a) **Corps.** — Il est constitué par un cylindre de cuivre de 98 mm de diamètre extérieur et de 250 mm de haut, épaisseur de la paroi : 3 mm. Un fond de cuivre de même épaisseur est rapporté par une brasure à l'argent. Le sommet de ce cylindre est enserré dans une couronne de laiton de 20 mm de large et de 15 mm de haut. Cette couronne est munie de huit goujons filetés destinés à la fixation du couvercle. Le couvercle en laiton porte les diverses parties constitutives de la cellule. Un joint de polytétrafluoréthylène (téflon)⁽⁴⁾ de 2 mm en assure l'étanchéité. La contenance de la cellule est de 1 500 cm³ d'électrolyte, soit environ 3 000 g.

b) **Anode.** — C'est une tige de nickel de 16 mm de diamètre, 400 mm de longueur, entourée d'une cloche avec isolement par une pièce de téflon. Au fur et à mesure de la consommation de l'anode, la partie inférieure est rectifiée et l'ensemble est descendu dans le bain, à la main.

(⁴) Deux plastiques peuvent être utilisés pour la manipulation du fluor au-dessous de 150° :

— le polytétrafluoréthylène (CF₂ — CF₂)_n commercialisé sous les noms de téflon, algoflon, gaslon. Dans la suite de notre exposé nous utiliserons le nom le plus courant : téflon, à la place de polytétrafluoréthylène ;

— le polychlorotrifluoréthylène (CF₂ — CFCl)_n translucide, commercialisé sous les noms de Kel-F ou hostafon. Nous utiliserons le terme d'hostafon pour désigner cette matière plastique.

Fig. 1.

- 1) Anode. — 2) Écrou de fixation de l'anode. — 3) Tubulure d'arrivée de l'azote de dilution ou de balayage. — 4) Tubulure d'arrivée du gaz carbonique. — 5) Couvercle de la cellule. — 6) Joint de téflon. — 7) Dispositif de contrôle du niveau du bain. — 8) Tube supportant la cathode. — 9) Bouchon de téflon fermant l'extrémité inférieure du diaphragme. — 10) Corps de la cellule. — 11) Joint de téflon assurant l'isolement de l'anode et l'étanchéité du compartiment anodique. — 12) Renfort en laiton des tubulures des circuits de fluor et d'azote. — 13) Tubulure de départ du fluor. — 14) Tubulure de départ de l'hydrogène. — 15) Vis de fixation du couvercle. — 16) Couronne de laiton. — 17) Bague isolante de téflon. — 18) Cathode. — 19) Diaphragme. — 20) Fond de la cellule.

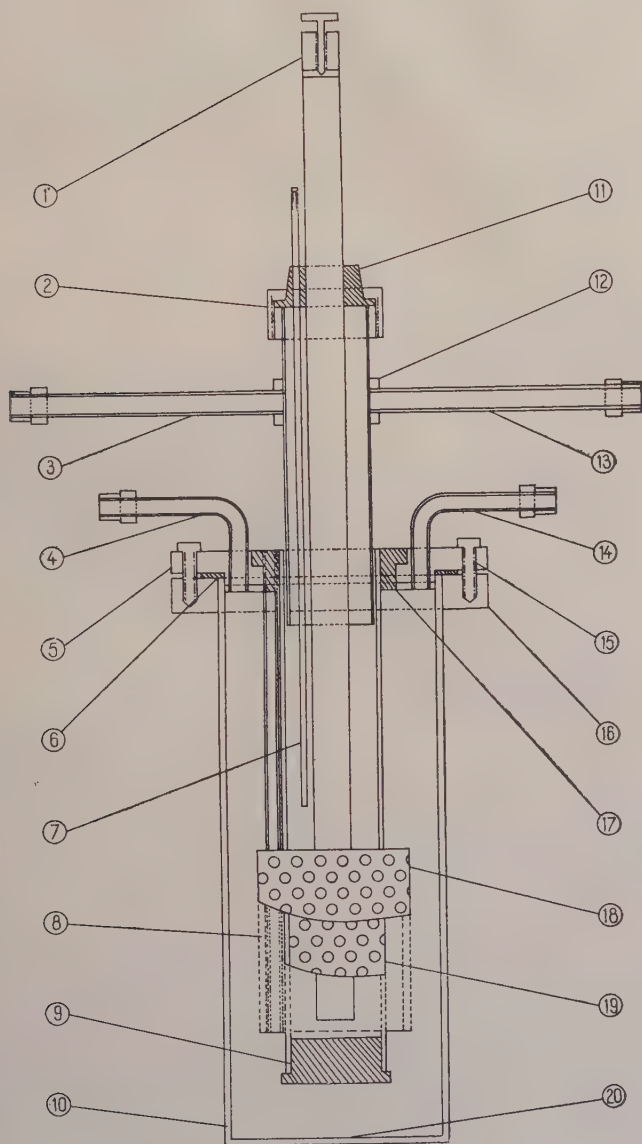


Fig. 1.

c) **Cathode.** — Elle comprend principalement un panier de cuivre de 60 mm de diamètre et de 80 mm de hauteur. Cette cathode entoure le diaphragme, elle est percée de trous pour permettre à l'électrolyte de la traverser librement. Le corps de la cellule ainsi que les dispositifs plongeant dans le compartiment cathodique (gaine thermométrique)

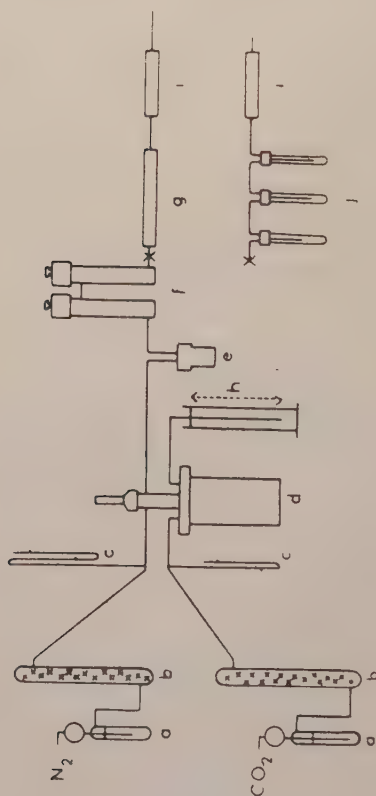


Fig. 2.

- a) Compte-bulles à acide sulfurique. —
 b) Colonnes desséchantes (anhydride phosphorique). — c) Manomètres garnis d'huile de polychlorotrifluoréthylène. — d) Cellule. — e) Piège à -80° . — f) Colonnes de fluorure de sodium. — g) Tube à réaction. — h) Hauteur de la colonne d'eau créant une surpression dans le circuit d'hydrogène. — i) Tube de garde rempli de KF. — j) Barboteurs d'hostaflon pour la préparation de BrF_3 .

sont reliés au pôle négatif du générateur de courant et constituent de ce fait autant de cathodes secondaires.

L'hydrogène dégagé à la cathode se rassemble au-dessus du bain où il est balayé par un courant de gaz carbonique sec. A cet effet, quatre tubulures de cuivre (diamètre intérieur 4 mm) sont ménagées dans le couvercle de la cellule. Deux de ces tubulures introduisent le gaz carbonique tandis que les deux autres, qui leur sont diamétralement opposées respectivement, évacuent le mélange des gaz.

d) **Cloche anodique.** — C'est un tube de cuivre de 38 mm de diamètre et 150 mm de haut. Elle est isolée de l'anode d'une part, du compartiment cathodique d'autre part, par deux pièces tournées dans une barre de téflon ; ce plastique est encore suffisamment rigide à la température où l'on opère pour assurer le maintien des pièces métalliques.

Cette cloche est munie de deux tubes de cuivre (diamètre intérieur 8 mm, diamètre extérieur 10 mm, long 120 mm) rapportés par brasure. L'axe commun de ces deux tubes est parallèle au couvercle de la cellule et, à 70 mm environ de ce dernier, l'un d'eux introduit l'azote sec pour la dilution du fluor ou pour le balayage, l'autre conduit le fluor vers le dispositif de purification.

e) **Diaphragme.** — C'est dans le diaphragme que réside en fait l'originalité de la cellule et c'est sa réalisation qui nous a demandé le plus de soins. Pour permettre un barbotage de fluor dans le liquide constituant le réactif ou le milieu réactionnel, il est nécessaire de créer une surpression dans le compartiment anodique. Cette surpression est aussi indispensable pour vaincre les pertes de charge dans les dispositifs de purification du fluor, ainsi que dans les conduites, robinets et joints. Un procédé simple que nous avons employé consiste à créer artificiellement dans le compartiment cathodique une surpression égale à celle désirée. Cet effet est facilement obtenu en obligeant l'hydrogène à vaincre une pression d'eau réglable. Toutefois une certaine marge de pression est utile pour ne pas entraîner une conduite trop délicate de la cellule. Nous l'avons obtenue en prolongeant la cloche anodique au-dessous de la surface du bain sur une longueur de 100 mm environ. Ceci permet une différence de pression de 20 à 25 cm d'eau entre les deux compartiments avant le mélange des gaz.

Nous avons au début de notre travail utilisé un diaphragme en cuivre de 38 mm de diamètre analogue à celui qui figure dans la cellule de Lebeau et Damiens ⁽³⁾. Mais nous avons dû y renoncer rapidement après avoir expérimenté les deux modes opératoires suivants :

1) **Diaphragme relié à l'anode.** — C'est ce que recommandent Lebeau et Damiens ⁽³⁾ d'après une observation de Poulenc et Meslans ⁽⁵⁾. En portant cette pièce au potentiel de l'anode, elle se recouvre d'une couche de fluorure de cuivre isolante. En fait, nous avons constaté que le diaphragme consomme dans ce cas une partie non négligeable du courant. Une forte corrosion a lieu, tant à la surface du bain qu'au niveau des trous du diaphragme. Les composés solubles résultant de l'attaque se dissolvent dans l'électrolyte et sont réduits en cuivre métallique à la

(5) POULENC et MESLANS, D. P. n° 129 825, 1900.

cathode. Ce métal très divisé se charge d'hydrogène et forme une mousse qui flotte à la surface du bain. Lorsque cette mousse devient assez importante, un court-circuit s'établit entre la cathode et le diaphragme. La marche de la cellule est perturbée et il est nécessaire d'ouvrir le compartiment cathodique pour écumer le bain.

2) **Diaphragme isolé de l'anode.** — On observe dans ce cas un phénomène de polarisation du diaphragme. Le côté interne, face à l'anode, se comporte comme une cathode tandis que la face externe se comporte comme une anode. De l'hydrogène se dégage dans le compartiment anodique et ce gaz s'unit au fluor. De petites explosions en résultent qui consomment du fluor, d'où la baisse du rendement.

Nous avons donc renoncé à utiliser le cuivre comme diaphragme. Les difficultés précédemment signalées disparaissent avec le téflon, par suite de l'inertie et du caractère isolant de ce corps. Le diaphragme en téflon est un cylindre de 42 mm de diamètre et de 230 mm de longueur, fermé à sa partie inférieure par un bouchon de même matière ; on y a ménagé 8 rangées de trous de 5 mm à la partie inférieure. Toutefois un tel diaphragme finit par se détériorer à l'usage. Un tube mince de téflon résiste mal à la température des expériences. Les tensions existant dans la pièce la déforment et la moindre fissure produite laisse diffuser l'hydrogène au contact du fluor. La réaction produite amène un échauffement local qui fond et perce la paroi. Il est, d'autre part, difficile d'obtenir un tube de téflon ne présentant aucun défaut.

Voici les résultats obtenus avec ces diaphragmes : le premier a permis un travail portant sur 960 ampères-heures environ, tandis que le second s'est troué au bout de 310 ampères-heures seulement. Dans les deux cas, l'avarie se présente sous forme d'une carbonisation très localisée de la paroi de téflon, en un point soumis à des contraintes mécaniques importantes. Le troisième diaphragme est encore en service, après une utilisation de 150 ampères-heures environ.

f) **Dispositifs divers.** — Le chauffage de l'électrolyte et son maintien à la température désirée sont réalisés par un four à volant thermique. Ce four est constitué par deux résistances de nichrome. L'une de 440 watts entoure la cellule ; l'autre de 330 watts chauffe le fond. Pour un chauffage rapide, on met les deux résistances en parallèle ; pour conserver le bain à la température requise, on les met en série. Le bain est maintenu à une température variant de 70° à 100° suivant sa teneur en acide fluorhydrique.

Mesure de la température du bain : une gaine thermométrique en cuivre plonge dans le compartiment cathodique. On y introduit un thermomètre à tige fine.

Le niveau de l'électrolyte dans le compartiment anodique est contrôlé

à l'aide du dispositif suivant : une électrode auxiliaire, tige fine de nickel de 3 mm de diamètre plonge dans le bain. On mesure en continu la résistance de la chaîne : électrode auxiliaire-bain-cathode. Si le niveau de l'électrolyte vient à baisser au-dessous de l'extrémité inférieure de cette tige, la résistance de la chaîne devient infinie. Ce contrôle indispensable permet de déceler les obstructions qui peuvent survenir dans le circuit d'utilisation du fluor.

Préparation de l'électrolyte.

Nous avons utilisé du « bifluorure de potassium technique » Prolabo (KHF_2) et de l'acide fluorhydrique anhydre « type purifié pour fluor » de la Société d'Electro-Chimie et d'Electro-Métallurgie d'Ugine. Le premier est préalablement desséché très soigneusement par un séjour de plusieurs semaines à l'étuve à 120°C , séjour entrecoupé de broyages. Le mélange s'effectue dans la bouteille de cuivre décrite par Domange et Neudorffer ⁽⁶⁾. Ce dispositif nous a donné entière satisfaction. Une opération nous fournit 3 000 g de bain, soit la charge de la cellule. Il est indispensable de conserver ce bain à l'abri de toute trace d'humidité.

Pour éviter en partie les phénomènes de polarisation, nous ajoutons à l'électrolyte 1 p. 100 de fluorure de lithium en poids ainsi que de nombreux auteurs le recommandent.

Conduite de l'opération.

Le bain fondu est transvasé dans la cellule ; on fixe le couvercle et on relie l'appareil au générateur de tension continue. La tension, tout d'abord normale, croît au bout de quelques instants, et pour maintenir une intensité de 4 à 5 ampères, il est nécessaire d'appliquer une tension de 15 à 20 volts. Ce phénomène, encore inexpliqué de manière satisfaisante, est dû à la présence d'eau dans l'électrolyte. Il se formerait une couche d'oxygène autour de l'anode. La tension décroît graduellement ; elle devient inférieure à 10 volts en quelques heures. Pendant ce temps, le fluor est contaminé par de l'ozone et de l'oxyde de fluor.

En service normal, la tension est de 7,5 à 11 volts pour une intensité de 8 à 15 ampères. Le rendement en fluor avoisine 80 p. 100 pour la quantité d'électricité mise en jeu. Le débit est de 3 à 5 l de fluor par heure.

(6) DOMANGE et NEUDORFFER, *Bull. Soc. Chim. France*, 1949, 728-730.

Élimination de l'acide fluorhydrique.

La tension de vapeur de HF au-dessus du bain d'électrolyte n'étant pas négligeable puisque comprise entre 40 et 90 mm de mercure (¹⁾, le fluor entraîne une partie importante de ce gaz qu'il importe de séparer.

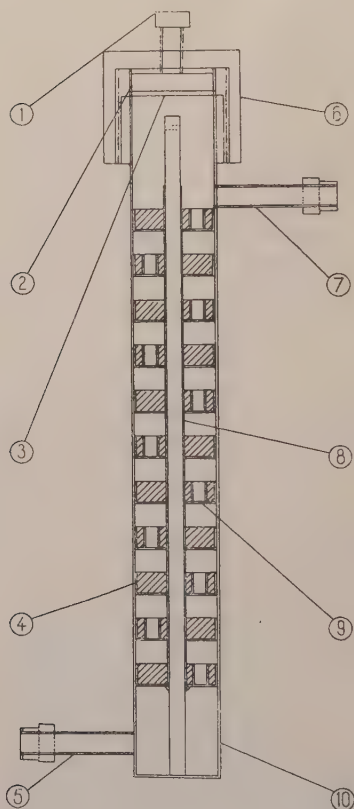


Fig. 3.

- 1) Vis de fixation du couvercle. — 2) Joint de laiton. — 3) Joint de téflon. — 4) Godet contenant du fluorure de sodium. — 5) Tubulure d'arrivée des gaz. — 6) Couvercle de la colonne. — 7) Tubulure de départ des gaz. — 8) Support axial des godets. — 9) Cheminée ménagée dans chaque godet pour le passage des gaz. — 10) Enveloppe extérieure en cuivre.

On peut utiliser à cette fin un piège en cuivre refroidi par de la neige carbonique vers -80° . C'est ce que nous avons fait avec satisfaction. Toutefois, il est nécessaire de parfaire cette purification en faisant passer le gaz sur du fluorure de sodium pur et sec. Nous avons utilisé au

(¹) CADY, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1934, **56**, 1431.

début de notre travail un tube horizontal rempli de NaF en poudre — seule forme commerciale disponible — sur une longueur de 30 cm entre deux tampons de laine de téflon. Ce dispositif est efficace, mais il a le désavantage de provoquer une perte de charge appréciable et d'être à la merci d'une obstruction. En effet, seuls les premiers centimètres de la colonne sont utilisés; cette partie gonfle et peut obstruer le tube.

C'est pourquoi, nous avons remplacé ce dispositif par deux colonnes à plateaux représentées par la figure 3. Chaque colonne est un tube de cuivre de 38 mm de diamètre extérieur; l'arrivée et le départ du gaz se font par des tubulures latérales en bas et en haut. A l'intérieur, on trouve de petits godets de cuivre superposés sur une tige axiale en cuivre. L'ensemble entre à frottements doux dans la colonne; chaque godet porte une cheminée permettant le passage du gaz; on le remplit avec du fluorure de sodium pur « exempt de silice et d'arsenic » et préalablement bien desséché. Le parcours moyen du gaz sur la couche de fluorure de sodium se trouve amené à 75-80 cm. Les godets sont très accessibles, ce qui rend aisé le remplacement du fluorure de sodium usé.

Le fluor purifié attaque très peu le verre; nous avons cependant utilisé un appareillage métallique, les raccords verre métal étant d'un usage délicat.

Préparation du trifluorure de brome BrF_3 .

Le trifluorure de brome, signalé par Moissan ⁽⁸⁾, a été préparé par Lebeau ⁽⁹⁾, puis par Ruff et Menzel ⁽¹⁰⁾. Plus récemment, Simons ⁽¹¹⁾ et Kwasnik ⁽¹²⁾ en ont donné de bonnes préparations.

Nous avons utilisé une méthode inspirée de celle de Simons, mais avec un appareil comportant une grande partie en matière plastique fluorée. L'appareil se compose de trois barboteurs spéciaux (fig. 4) : corps en tube d'hostafion de 16 mm de diamètre et 160 mm de longueur, avec un rebord à la partie supérieure. La tête du barboteur est en laiton entièrement recouverte de cuivre. Un anneau de téflon assure l'étanchéité. Les tubes plongeurs sont en cuivre; les liaisons sont faites par des raccords « union » avec joints téflon. Dans ce montage, le brome ou le fluorure de brome n'est en contact qu'avec du cuivre ou une matière plastique fluorée.

⁽⁸⁾ MOISSAN, *Le fluor et ses composés*. Steinheil, 1900, 123.

⁽⁹⁾ LEBEAU, *C. R.*, 1905, **141**, 1018; *Ann. Chim. Phys.*, 1906 [8], **9**, 241; *Bull. Soc. Chim. France*, 1906, **35**, 148.

⁽¹⁰⁾ RUFF et MENZEL, *Z. anorg. allg. Chemie*, 1931, **202**, 49.

⁽¹¹⁾ SIMONS, *Inorganic Syntheses*, 1950, **3**, 184.

⁽¹²⁾ KWASNIK, *FIAT Review of German Science*, **1**, 168.

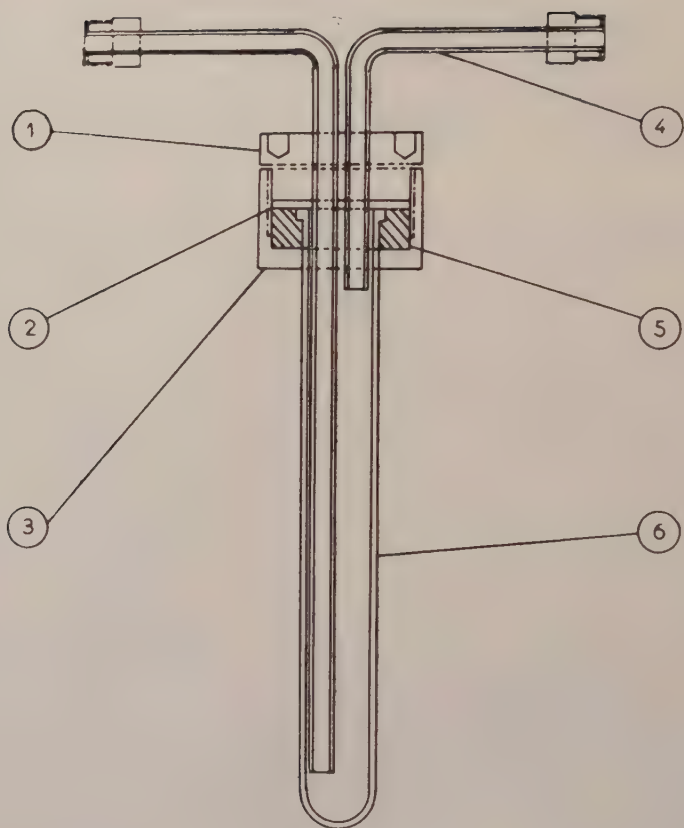


Fig. 4.

1) Vis filetée en laiton. — 2) Joint de cuivre. — 3) Écrou fileté. — 4) Tubulure de cuivre pour le départ des gaz n'ayant pas réagi. — 5) Joint de téflon. — 6) Corps du barboteur en hostafion.

Mode opératoire. — On introduit du brome pur dans le premier barboteur ; le deuxième barboteur est plongé dans un vase de Dewar rempli de glace, tandis que le troisième est refroidi par de la neige carbonique. On admet le fluor ; une réaction vivement exothermique se produit — la chaleur de formation de BrF_3 est de l'ordre de 70 kcal par mole —, le fluor se combine au brome avec une flamme pâle visible dans l'obscurité et la température du brome s'élève. Pratiquement tout le fluor est arrêté dans le premier barboteur tant qu'il reste du brome libre. Le brome vaporisé est arrêté par les barboteurs suivants. Lorsque la réaction est terminée, le liquide formé devient jaune très clair ; il

n'y a plus d'absorption de fluor et le dégagement de chaleur cesse. On chauffe le fluorure de brome vers 100° et on fait passer un lent courant d'azote pour éliminer éventuellement les autres fluorures de brome formés.

Pureté. — Il est très difficile d'évaluer la pureté du produit obtenu, par suite de la réaction très violente d'hydrolyse. Toutefois nous n'avons jamais constaté la présence de cuivre qu'à l'état de traces infimes. D'autre part, la conductibilité trouvée est :

$$X_0 = 7,0.10^{-3} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1} \text{ à } 20^\circ \text{C},$$

ce qui est la plus faible des valeurs indiquées dans la bibliographie.

Conservation. — Le fluorure de brome est conservé dans des tubes étanches d'hostafon qui en contiennent environ 150 g. Ces tubes sont placés dans un dessiccateur à l'abri de l'humidité.

CHAPITRE II

Préparation de NOBrF_4 ⁽¹³⁾.

Un courant de monoxyde d'azote NO passant sur du trifluorure de brome vers 20° donne une réaction vive et exothermique. Un dégagement de brome se fait et un solide blanc apparaît qui « grimpe » sur les bords de la nacelle à la rencontre du gaz.

Une prise d'essai de ce solide blanc est pesée dans un tube d'hostafon, puis hydrolysée par une solution de soude en flacon bouché à l'émeri et sous atmosphère d'oxygène. Du brome est libéré ; il se rassemble en gouttelettes et se dissout peu à peu dans la soude qu'il colore. On procède au dosage comme suit :

BROME. — Il existe en solution sous divers états ; on simplifie le dosage en l'amenant en totalité à l'état de bromure. Pour cela, une partie aliquote est acidifiée, puis on ajoute du sulfite de sodium pur ; la décoloration est presque immédiate. On détruit l'excès de sulfite après réaction, par addition de permanganate de potassium en solution diluée, jusqu'à couleur légèrement rose. On détermine alors le bromure par addition d'un excès de nitrate titré et dosage en retour au thiocyanate de potassium, en présence d'alun ferrique comme indicateur selon Charpentier-Volhard.

(13) A. CHRÉTIEN et P. BOUY, *C. R.*, 1958, **246**, 2493.

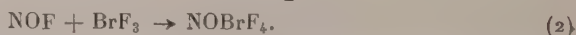
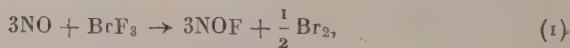
AZOTE. — Les oxydes d'azote libérés par hydrolyse sont transformés en bioxyde NO_2 qui se dissout dans l'eau avec mélange équivalent d'acide nitrique et d'acide nitreux. En présence de brome, le nitrite formé est converti en nitrate ⁽¹⁴⁾. On détermine l'azote par acidimétrie après transformation en ammoniaque selon Dewarda.

FLUOR. — Il est dosé gravimétriquement comme fluorure de calcium par la méthode des métallurgistes allemands dont voici le mode opératoire. La solution ne doit pas contenir plus de 300 mg de fluor ; on la rend faiblement acétique et on ajoute 2 g d'acétate de sodium, puis on dilue à 200 ml. On chauffe jusqu'à ébullition et l'on ajoute très lentement, goutte à goutte, une solution de CaCl_2 à 5 p. 100, solution également bouillante. La grosseur des grains du précipité est d'autant plus importante que l'addition est faite plus lentement. On abandonne 2 heures à chaud et on filtre sur filtre lent. On recueille les dernières traces de précipité à l'aide d'une solution de CaCl_2 à 1 p. 100 légèrement acétique, puis on rince à l'eau froide jusqu'à réaction négative aux ions Cl^- . Le filtre est brûlé dans un creuset de platine. Si cela est nécessaire, on chasse la silice présente par de l'acide fluorhydrique. Cette méthode donne de bons résultats, généralement par défaut ⁽¹⁵⁾.

Voici les résultats de quelques analyses :

Prise d'essai	g p. 100		
	F	N	Br
330,7 mg	38,1	8,06	41,3
284,1 mg	39,3	7,75	42,2
Calculé pour $\text{NO}(\text{BrF}_4)$	40,88	7,54	42,98

On est donc conduit à attribuer au corps la formule brute NOBrF_4 . Nous proposons pour sa formation deux réactions successives qui mettent en jeu BrF_3 , avec le fluorure de nitrosonium comme intermédiaire :



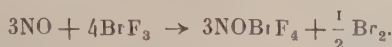
Cette dernière réaction d'addition a été réalisée au laboratoire. NOF a été préparé par union d'une molécule de fluor à deux molécules de

⁽¹⁴⁾ W. MANCHOT et F. OBERHAUSER, *Z. anorg. Chem.*, 1924, **139**, 45.

⁽¹⁵⁾ *Handbuch für das Eisenhüttenlaboratorium*, 1939, **1**, 17, 134, 153, cité par E. RINK, *Bull. Soc. Chim.*, 1948, 305.

monoxyde d'azote NO — et par la méthode de Ruff et Stäuber ⁽¹⁶⁾ : action de NOCl sur AgF.

La réaction globale est :



Mode opératoire. — Le monoxyde d'azote NO a été préparé par la méthode de Chrétien et Longi ⁽¹⁷⁾. Cette méthode possède l'avantage de donner un gaz très pur et sous un débit très régulier. On peut modifier le débit en chauffant légèrement le mélange en réaction. La figure 5 indique l'appareillage. Une solution de sulfate ferrique « technique » est placée en (a). On verse lentement à l'aide de l'ampoule à brome la solution de nitrite de sodium « technique » placée en (b). Le gaz qui se dégage est purifié sur une solution de soude à 50 p. 100 environ, puis sur de l'acide sulfurique à 66° Bé. Enfin on le dessèche sur une colonne d'anhydride phosphorique de 30 cm environ. La pureté du gaz ainsi obtenue est très grande ; il ne possède aucune coloration appréciable sous une épaisseur de 50 cm et ne laisse aucun résidu par refroidissement au mélange acétone-neige carbonique.

Le tube à réaction est une enveloppe de verre avec un tube de fer intérieur, destiné à limiter la contamination par le verre.

Le trifluorure de brome est contenu dans une nacelle en nickel ; ce métal, en effet, ne subit aucune attaque, du moins en l'absence d'humidité. Un barboteur à acide sulfurique concentré termine l'appareil et empêche l'humidité d'entrer dans le tube laboratoire.

Conduite de l'opération. — L'appareil est préalablement purgé à l'azote. Puis on introduit en (g) la nacelle contenant le fluorure de brome. On purge à nouveau à l'azote pour chasser l'oxygène introduit et on admet le monoxyde d'azote. Le brome se dégage, une partie du produit de la réaction est volatilisée et se dépose dans les parties froides de l'appareil. La réaction est terminée lorsque le dégagement de brome cesse ainsi que le dégagement de chaleur. On laisse refroidir rapidement sous azote et l'on peut recueillir le produit de la réaction.

Rendement de la préparation. — Il varie suivant la rapidité avec laquelle on effectue la réaction. En effet, NOBrF₄, étant notablement volatil, est vaporisé par l'élévation de température due à l'exothermicité de la réaction. Dans les conditions usuelles, on atteint un rendement de 60 à 70 p. 100 ; 10 g de BrF₃ donnent ainsi 6 à 7 g de NOBrF₄.

⁽¹⁶⁾ O. RUFF et STÄUBER, *Z. für anorg.*, 1905, 47, 190.

⁽¹⁷⁾ A. CHRÉTIEN et LONGI, *Bull. Soc. Chim.*, 1944 [5], 11, 104.

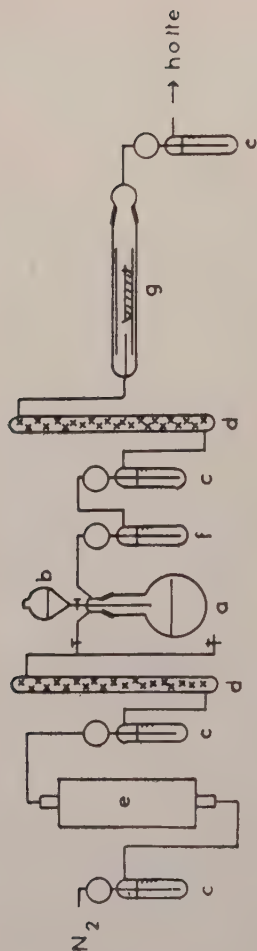


Fig. 5.

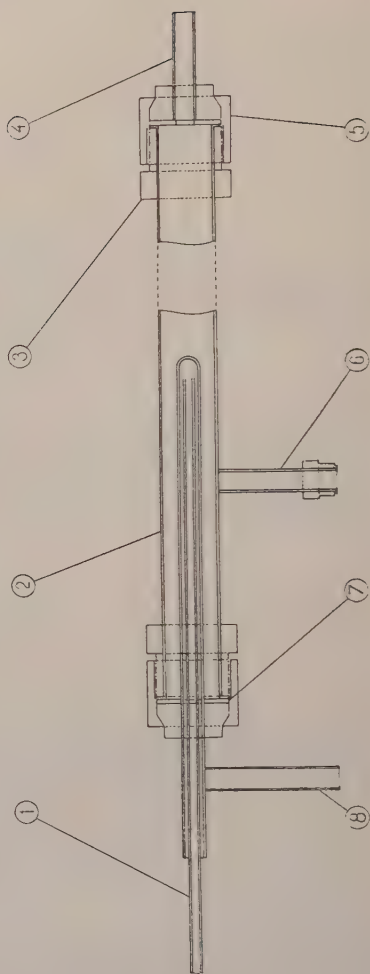


Fig. 6.

Fig. 5.

a) Ballon contenant la solution de sulfate ferrique. — b) Ampoule pour addition d'une solution de nitrite de sodium. — c) Barboteurs (acide sulfurique). — d) Colonnes desséchantes (anhydride phosphorique). — e) Four à cuivre (900°) pour la purification de l'azote. — f) Barboteur à solution de soude 50 p. 100. — g) Tube à réaction.

Fig. 6.

1) Tubulure d'arrivée d'eau froide. — 2) Corps de l'appareil (nickel). — 3) Raccord type « union » (partie mâle). — 4) Tube d'arrivée d'azote sec. — 5) Raccord type « union » (partie femelle). — 6) Tube de départ de l'azote. — 7) Joint de téflon. — 8) Tubulure de sortie de l'eau de refroidissement.

Purification du brome tétrafluorure de nitrosonium. — Le produit obtenu est souvent impur ; il peut contenir en effet, outre les impuretés dues au trifluorure de brome — traces de fluorure de cuivre par exemple — les composés dûs à la réaction entre le fluorure de silicium et NOBrF_4 . En effet le fluorure de silicium est inévitable ; il provient de l'attaque du verre par les vapeurs de BrF_3 et celles de NOBrF_4 . Celui-ci réagit sur NOBrF_4 pour donner un dérivé silicié, ainsi que nous le verrons au chapitre III.

On purifie NOBrF_4 d'une façon simple en le sublimant sous un lent courant d'azote sec dans un appareil entièrement en nickel. La nacelle est placée à l'intérieur d'un four à une température de 100° à 120° . Les cristaux se déposent sur un réfrigérant de nickel parcouru par un courant d'eau froide (fig. 6).

Propriétés physiques de NOBrF_4 .

Point de fusion. — Il est difficile de déterminer le point de fusion de NOBrF_4 sur bloc chauffant par suite de la tension de vapeur notable de ce corps au-delà de 100° . Nous avons toutefois tenté plusieurs déterminations qui donnent des nombres assez concordants : F est voisin de 255°C .

Densité. — Les mesures sont faites au pycnomètre avec une huile de polychlorotrifluoréthylène très fluide, « grade 1 » de la Compagnie Saint-Gobain. Nous avons utilisé pour cela de gros cristaux de plusieurs millimètres de côté, bien formés et ne semblant pas comporter d'occlusions. Les mesures ont été faites à 16°C .

Voici quelques résultats (densité par rapport à l'eau à 16°) :

$$d = 2,83$$

$$d = 2,85.$$

Cette huile est pratiquement sans action sur NOBrF_4 . Toutefois, nous n'avons pu dégazer sous vide les échantillons ainsi qu'il est recommandé dans les mesures précises. La densité est sans doute très légèrement supérieure, puisque les cristaux tombent dans le fluorure de brome dont la densité à 16° est de 2,83. Cette détermination est corroborée par les données radiocristallographiques.

Solubilité. — La grande réactivité chimique de NOBrF_4 limite à un très petit nombre les solvants possibles. L'eau le détruit immédiatement même à froid. Les solvants organiques (alcool, éther, acétone) s'enflamment ou réagissent vivement. BrF_3 convient, il permet une recristallisation efficace de NOBrF_4 qui est beaucoup plus soluble à 100° qu'à 20°C .

Les cristaux ainsi obtenus ne renferment pas de molécules de solvant de cristallisation. Les cristaux formés par sublimation et les aiguilles fines obtenues par recristallisation ne se différencient pas par analyse radiocristallographique.

Étude cristalline de NOBrF_4 .

1) **Observations macroscopiques.** — Par sublimation lente vers $100^\circ\text{--}120^\circ$ sous courant d'azote, on peut obtenir de gros cristaux bien développés de brome tétrafluorure de nitrosoum. Ces cristaux permettent des observations visuelles : on a ainsi des octaèdres quadratiques de plusieurs millimètres de haut — des aiguilles fines en forme de pyramides à base carrée atteignant jusqu'à 1,5 cm de longueur. Ces cristaux sont transparents ; certains sont maclés en croix (clichés II et III).

Les photos sont prises à travers deux lames de fluorine optique qui limitent, à chaque extrémité, le tube de nickel contenant les cristaux.

2) **Analyse radiocristallographique.** — Elle a été faite à l'aide du diagramme de poudres, montage Seeman-Bohlin par transmission utilisant la radiation K_α du cuivre ($\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$), isolée par un monochromateur à cristal courbé.

Par suite de la grande réactivité de NOBrF_4 et de sa destruction rapide par l'humidité de l'air, nous n'avons pu utiliser la méthode habituelle qui consiste à exposer le corps aux rayons X entre deux feuilles minces de papier noir. Nous avons utilisé deux feuilles très minces (5/100 de millimètre) de « rovetène » (polyéthylène) ou de téflon (polytétrafluoréthylène). Les cristaux sont disposés entre ces feuilles et l'on soude le pourtour avec la flamme d'un chalumeau.

Le téflon possède en outre l'intérêt de donner des raies fines repérables au 1/10 de millimètre près. Nous l'avons donc utilisé comme étalon interne pour l'élimination des diverses erreurs habituelles : retrait du film et mauvaise position de l'échantillon notamment. Les raies du téflon ont été au préalable repérées avec précision par rapport à celles du chlorure de potassium. Ce double étalonnage est imposé par la réactivité particulière de NOBrF_4 qui attaque KCl.

La position des raies est déterminée à l'aide d'un lecteur par projection type Beaudoin. La précision est de l'ordre de 1/10 de millimètre sauf pour les raies ultimes plus élargies. Les intensités des raies sont évaluées visuellement.

Le tableau I rassemble les résultats.

TABLEAU I

$d \text{ \AA obs.}$	I	hkl	$d \text{ \AA calc.}$
5,445	m	002	5,42
4,465	F	110	4,441
3,145	m/F	200	3,140
		004	2,760
2,725	f	202	2,717
		121	2,719
2,315	F	114	2,313
		213	2,217
2,220	f	220	2,220
		204	2,052
2,043	F	222	2,054
1,860	F	132	1,865
1,800	tf	006	1,806
		321	1,720
1,710	m	215	1,717
		224	1,716
1,662	m	116	1,673
1,595	m/f	314	1,602
		206	1,566
1,558	m	323	1,569
		402	1,508
1,505	f	411	1,508
1,470	f	330	1,480
1,420	f	332	1,428
		226	1,401
1,390	m/f	413	1,399
		420	1,404
		008	1,355
		217	1,356
1,345	m/f	422	1,358
		325	1,359
		404	1,359
1,320	f	316	1,307
1,282	f	118	1,296
		334	1,299
		208	1,244
1,220	f	415	1,247
		424	1,247

Guidés par la symétrie quadratique des cristaux bien développés, nous avons déterminé le système cristallin à l'aide des abaques de Bunn pour les cristaux quadratiques. Une bonne concordance est réalisée pour un rapport $\frac{c}{a} = 1,73$. Elle donne les valeurs suivantes pour les paramètres :

$$a = 6,28 \text{ \AA}$$

$$c = 10,84 \text{ \AA}$$

ce qui conduit à une densité calculée de :

$$d_c = \frac{nM}{a^2cN}$$

$$d_c = \frac{185,95}{(6,28 \cdot 10^{-8})^2 (10,84 \cdot 10^{-8}) 6,02 \cdot 10^{23}} n,$$

$$d_c = 0,722n.$$

n : nombre de molécules par maille de volume a^2c ,

M : poids moléculaire du corps,

N : nombre d'Avogadro.

Si on prend $n = 4$, on trouve une densité de 2,89.

La détermination directe a donné 2,83-2,85.

Cet accord montre que la maille cristalline contient 4 molécules.

PRÉCISION DANS LA MESURE DES PARAMÈTRES. — Nous avons effectué des clichés de poudre en retour pour utiliser la précision que donnent les mesures aux grands angles. Mais le nombre considérable de réflexions observées rend très délicate l'attribution d'un indice certain à chaque raie.

Nous avons donc utilisé le diagramme par transmission dans lequel nous avons sélectionné les raies hko pour la détermination de a et les raies ool pour la détermination de c .

On trouve :

$$a = 6,28 \pm 0,04 \text{ \AA}$$

$$c = 10,84 \pm 0,06 \text{ \AA}$$

soit une précision de 0,6 p. 100 environ sur la mesure des paramètres.

3) Observations sur la structure de NOBrF_4 . — Tandis que notre travail était en cours, une étude sur la structure d'un corps voisin KBrF_4 a été publiée⁽¹⁸⁾. L'étude est basée sur l'examen des diagrammes de poudres et a été vérifiée par des mesures toutefois incomplètes sur un monocristal. L'auteur observe pour KBrF_4 une symétrie quadratique avec 4 molécules par maille. Nous avons de notre côté préparé le brome tétrafluorure de rubidium, par action de BrF_3 sur le chlorure de rubidium.

Voici, par comparaison, les trois clichés (planche IV) relatifs à KBrF_4 , NOBrF_4 et RbBrF_4 .

(18) Stanley SIEGEL, *Acta Cryst.*, 1956, 9, 493-495.

Une analogie structurale entre ces trois corps est ainsi manifestée — position et intensité des raies sont comparables — les indices des réflexions les plus importantes sont indiqués. Le tableau II complète ces données.

TABLEAU II

	a (Å)	c (Å)	Rayon de l'ion positif (Å)
KBrF ₄	6,17	11,10	1,33
NOBrF ₄	6,28	10,84	1,40
RbBrF ₄	6,32	11,50	1,48

La structure de KBrF₄ a été discutée par plusieurs auteurs. Pour les uns ⁽¹⁸⁾ ⁽¹⁹⁾, l'ion BrF₄⁻ serait tétraédrique, tandis que pour les autres ⁽²⁰⁾, il serait plan en accord avec la structure théorique prévue pour un tel ion.

Nous disposons de monocristaux de NOBrF₄ et nous avons examiné le problème par la méthode du cristal tournant de Weissenberg. Toutefois, nous n'avons pu arriver à des conclusions certaines, en raison des difficultés expérimentales suivantes : il est nécessaire d'enfermer le monocristal dans un bâtonnet scellé pour éviter sa volatilisation et son hydrolyse rapide. Mais la réactivité de NOBrF₄ limite le choix du matériau pour la confection de ce bâtonnet.

Nous avons utilisé des capillaires d'hostafon étirés à la flamme (dimensions minima : diamètre intérieur 0,5, diamètre extérieur 0,8 mm). Toutefois ces bâtonnets sont encore trop absorbants et les clichés obtenus sont très faibles malgré des temps de pose considérables. La décomposition du cristal intervient avant que les mesures soient complètes.

Nous pensons cependant que la méthode de Weissenberg est apte à lever l'ambiguïté de structure rencontrée pour KBrF₄ : pour ce cristal en effet, les impuretés dues à la décomposition sont solides et présentent des réflexions interférant avec les raies hkl où l est impair. Cela n'a pas lieu avec NOBrF₄ dont les produits de décomposition gazeux ou liquides ne donnent pas de réflexions.

⁽¹⁹⁾ Stanley SIEGEL, *Acta Cryst.*, 1957, **10**, 380.

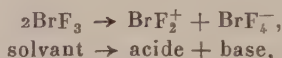
⁽²⁰⁾ W. G. SLY et R. E. MARSH, *Acta Cryst.*, 1957, **10**, 378-379.

CHAPITRE III

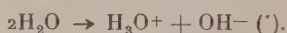
Réactions d'ions dans le trifluorure de brome.
Propriétés basiques
du brome tétrafluorure de nitrosonium.

Si l'on étend la terminologie utilisée par Franklin, dès 1905, pour l'étude de l'ammoniac liquide ⁽²¹⁾, on peut dire que BrF_3 se comporte comme un solvant ionisant analogue à l'eau, mais où les échanges de protons sont remplacés par des échanges d'ions fluor F^- , dans le cas des systèmes acide-base.

On a l'équilibre :



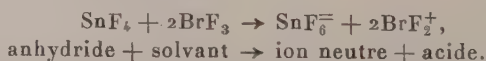
habituellement admis par les auteurs qui ont étudié ce solvant. On peut rapprocher cet équilibre de celui donné par l'eau :



Un corps est une « base » dans le trifluorure de brome s'il donne des ions BrF_4^- ; il est « acide » s'il donne des ions BrF_2^+ . Ainsi NOBrF_4 donne une solution « basique » en admettant l'ionisation :



Les réactions effectuées avec ce composé confirment cette ionisation. Mais l'analogie avec les solutions aqueuses s'étend encore. Nous avons utilisé dans la suite de notre travail un certain nombre de fluorures : SiF_4 , GeF_4 , SnF_4 . Ces corps réagissent avec BrF_3 en donnant le cation BrF_2^+ et un anion. Par exemple :



Ils sont donc comparables aux anhydrides qui donnent avec l'eau le cation H^+ des acides.

⁽²¹⁾ FRANKLIN, *J. of Amer. Chem. Soc.*, 1905, **27**, 820.

(*) Nous utilisons la forme H_3O^+ , proton hydraté, pour établir un parallélisme entre la réaction d'ionisation du trifluorure de brome et celle de l'eau. Ceci avec les restrictions que l'on peut faire au sujet de l'existence de l'ion H_3O^+ (E. DARMOIS, *Bull. Soc. Chim.*, 1951, 609).

Cette dissociation est confirmée par la possibilité d'isoler au sein de BrF_3 des complexes fluorés comportant le groupement (SnF_6) tels que $\text{K}_2(\text{SnF}_6)$, $(\text{NO}_2)_2\text{SnF}_6$. Dans la pratique, « l'anhydride » ainsi défini peut être plus facile à utiliser que l'acide correspondant : c'est le cas de SiF_4 et GeF_4 gazeux, ou encore SnF_4 que l'on peut peser alors que l'acide correspondant n'a pas une composition stœchiométrique définie, car il perd du fluorure de brome lorsqu'on cherche à l'isoler.

Le produit $\text{SnF}_4, 1,76\text{BrF}_3$, de Woolf et Emeléus ⁽²²⁾ semble être cet acide, mais sa formule serait alors $\text{SnF}_4, 2\text{BrF}_3$ soit $(\text{F}_2\text{Br})_2(\text{SnF}_6)$.

Les moyens d'étude des solutions dans le trifluorure de brome sont en principe les mêmes que ceux utilisés pour les solutions aqueuses : séparation des composés par filtration quand ils sont insolubles ou par évaporation du solvant ; utilisation des méthodes physiques d'étude des ions en solution : conductimétrie, cryométrie, colorimétrie. Toutefois, des difficultés particulières se présentent dans le cas du trifluorure de brome. Outre la nécessité de le tenir à l'abri de l'humidité, il faut utiliser des récipients inattaquables : le verre pyrex, celui de silice, le platine, qui résistent relativement bien à BrF_3 , sont souvent attaqués par les solutions. Un autre problème restreint les recherches : impossibilité d'utiliser un autre solvant que BrF_3 pour la recristallisation des composés souvent très réactifs.

Dans notre travail, nous avons cependant bénéficié d'un avantage considérable. NOBrF_4 est notablement volatil dès 100° , tandis que les « sels » qui en résultent, même volatils comme $(\text{NO})_2\text{SiF}_6$, $(\text{NO})_2\text{GeF}_6$, ne le sont guère avant 200° . D'où une possibilité d'isoler les composés et aussi celle de préparer les corps « solvolysables » en présence d'un excès de NOBrF_4 que l'on distille ensuite.

Nous avons poursuivi notre travail dans deux directions :

- préparation de « sels de nitrosonium » ;
- mise en évidence de ces sels en solution par des mesures conductimétriques.

Mesures de conductibilité dans le fluorure de brome.

Les seules mesures de conductibilité effectuées à notre connaissance dans le trifluorure de brome ont été publiées par Banks, Emeléus et Woolf ⁽²³⁾ qui ont utilisé un appareil de pyrex et de silice avec des électrodes de platine. Les mesures sont faites à plusieurs températures et se rapportent tant au solvant pur qu'à des solutions de KBrF_4 et de SbF_5 et à leur mélange. Les auteurs mettent ainsi en évidence la formation

⁽²²⁾ A. A. WOOLF et H. J. EMELÉUS, *J. Chem. Soc.*, 1949, 2865.

⁽²³⁾ A. A. BANKS, H. J. EMELÉUS et A. A. WOOLF, *J. Chem. Soc.*, 1949, 2861 ; A. A. WOOLF et H. J. EMELÉUS, *J. Chem. Soc.*, 1949, 2865.

d'un sel KSbF_6 par addition de l'acide SbF_3 , BrF_3 ou $(\text{BrF}_2)(\text{SbF}_6)$ à la base KBrF_4 .

Pour éviter tout accroissement de la conductibilité par dissolution de fluorure de silicium dans les réactifs, nous avons préféré utiliser une cellule en matière plastique. La grande conductibilité du fluorure de brome ($7,0 \cdot 10^{-3}$ à 20° pour la plupart de nos échantillons exempts cependant de brome) nécessite une cellule avec de petites électrodes très éloignées l'une de l'autre. La figure 7 montre leur disposition : le corps de la cellule est en hostafon ; les bouchons sont en téflon. Ils portent des électrodes de nickel poli, circulaires, de 6 mm de diamètre et distantes d'une dizaine de centimètres environ.

Les mesures portent sur 10 g de trifluorure de brome. Les réactifs sont ajoutés solides. On ne procède pas de ce fait à une correction de solvant.

On utilise un conductimètre de Seybold (Vienne), type LFM. L'échelle a été étalonnée par utilisation de solutions connues de chlorure de potassium dans l'eau distillée.



Fig. 7.

Précision des mesures. — Pendant toute la durée des mesures, une électrode reste fixe ; l'autre, solidaire du couvercle, doit être déplacée pour permettre l'introduction des réactifs. Cette manipulation est correcte ; elle n'affecte les mesures que d'une erreur inférieure à 2 p. 100. Le raccordement des échelles pour les différentes sensibilités de l'appareil fait l'objet d'une très légère correction déterminée avant les mesures.

Variation de la conductibilité des solutions de brome tétrafluorure de nitrosonium en fonction de la concentration. — D'une mesure à une autre, les concentrations varient de $\frac{M}{100}$ à $\frac{M}{5}$. La courbe 8 traduit ces résultats (température 20°C). La conductibilité varie sensiblement de façon linéaire en fonction de la concentration.

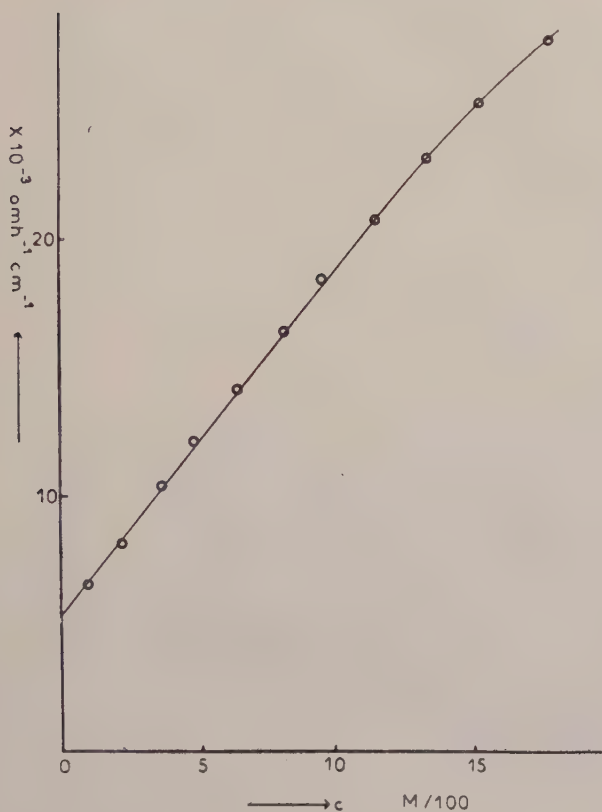


Fig. 8.

La pente de la droite est sensiblement :

$$1,2 \cdot 10^{-2} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1} / \text{mole.}$$

A partir de $\frac{M}{10}$, la courbe s'infléchit légèrement vers le bas.

Le silicium hexafluorure de nitrosonium.

Un échantillon de NOBrF_4 conservé dans un tube de verre à 20° se transforme rapidement avec élimination continue du brome. La pression s'accroît très vite ; la perte de poids du corps, en tube clos, en fonction du temps, est continue jusqu'à élimination totale du brome.

Il n'est pas possible d'opérer sous courant de gaz, par suite de la volatilité des produits de la réaction.

Le produit obtenu finalement est exempt de brome, mais par contre renferme du silicium.

L'analyse a été faite après hydrolyse, en flacon bouché, d'une quantité pesée dans un tube d'hostafion :

— le silicium est déterminé colorimétriquement après transformation en complexe silicomolybdique, en présence d'acide borique pour complexer les ions fluor ⁽²⁴⁾ ;

— le fluor et l'azote ont été déterminés par les méthodes décrites précédemment.

Voici le résultat de quelques analyses :

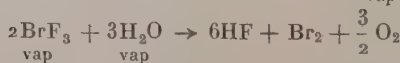
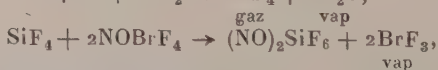
	g p. 100		
	Si	F	N
	—	—	—
N° 1	14,3	56,0	13,4
N° 2	13,5	55,5	13,0
Calculé pour $\text{SiF}_6(\text{NO})_2$	13,89	56,41	13,86

On a donc un produit de réaction de formule brute $(\text{NO})_2\text{SiF}_6$.

La perte de poids observée sur des échantillons abandonnés en tube de verre à 20° correspond bien à la formation de ce « sel ».

P initial NOBrF_4	P final	P calculé $(\text{SiF}_6)(\text{NO})_2$
5,749	3,107	3,122
2,307	1,275	1,254
0,949	0,523	0,515

La formation de $(\text{NO})_2\text{SiF}_6$ résulte de la présence de traces d'eau :



et la réaction d'attaque du verre se poursuit.

Cela explique la rapide croissance de la pression à l'intérieur du tube à réaction.

⁽²⁴⁾ S. LACROIX et M. LABALADE, *Anal. Chim. Acta*, 1949, 3, 383.

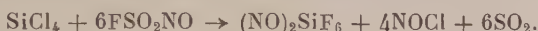
Nous avons préparé le dérivé silicié par deux autres procédés :

— action de SiF_4 sur NOBrF_4 dans un tube de nickel ;

— action du mélange gazeux $\text{NO} + \text{SiF}_4$ sur BrF_3 .

Le cliché de diffraction est analogue à celui des fluorures complexes du type K_2TiF_6 , K_2GeF_6 , dont la structure hexagonale a été bien établie. Nous n'avons cependant pu déterminer les dimensions de la maille avec suffisamment de certitude pour en faire état dans ce travail.

Le silicium hexafluorure de nitrosonium avait été entrevu par Ruff et Stäuber⁽²⁵⁾ ainsi que par A. A. Woolf⁽²⁶⁾ qui n'a pu en préciser la composition. Seuls, à notre connaissance, F. Seel et H. Massat⁽²⁷⁾ ont pu l'obtenir par action de SiCl_4 sur FSO_2NO en excès qui le dissout :



Le germanium hexafluorure de nitrosonium.

L'élément germanium est souvent très voisin du silicium.

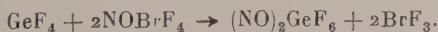
Il était indiqué de chercher à préparer un germanium hexafluorure de nitrosonium, analogue vraisemblablement au silicium hexafluorure de nitrosonium.

Le tétrafluorure GeF_4 , gaz, est préparé par pyrolyse de BaGeF_6 à une température allant de 600 à 1000° ou par action du fluor sur le germanium métal provenant de la réduction de l'oxyde GeO_2 par l'hydrogène. Ce gaz réagit lentement sur le brome tétrafluorure de nitrosonium selon le même mécanisme que SiF_4 . La réaction se fait mieux en phase vapeur. On recueille sur une paroi froide de nickel des cristaux blancs facilement sublimes, dont voici la composition pour deux échantillons :

	g p. 100		
	Ge	F	N
N° 1	28,9	45,5	11,50
N° 2	28,6	45,8	11,70
Calculé pour $(\text{NO})_2\text{GeF}_6$	29,48	46,23	11,36

On est donc conduit à la formule brute $(\text{NO})_2\text{GeF}_6$.

La réaction suivante s'accorde avec l'expérience :

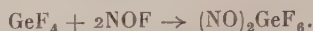


(25) O. RUFF et K. STÄUBER, *Z. anorg. Chem.*, 1905, **47**, 190.

(26) A. A. WOOLF, *J. Chem. Soc.*, 1950, 1053.

(27) F. SEEL et H. MASSAT, *Z. anorg. Chem.*, 1955, **280**, 186-196.

Le même composé est obtenu par union du tétrafluorure du germanium et du fluorure de nitrosonium :



Nous avons vérifié la pureté du produit par analyse radiocristallographique.

$(\text{NO})_2\text{GeF}_6$ donne un spectre de rayons X analogue à celui de $(\text{NO})_2\text{SiF}_6$. Les raies y figurent aux mêmes positions respectives et avec des intensités comparables. Cela nous a amenés à proscrire le verre dans les appareils destinés à l'étude de $(\text{NO})_2\text{GeF}_6$. Nous n'avons jamais constaté la présence de réflexions dues à $(\text{NO}_2)_2\text{GeF}_6$ (ce dernier a été préparé par action de BrF_3 sur un mélange d'oxyde de germanium GeO_2 et d'oxyde d'azote N_2O_4).

Nous avons envisagé d'autres réactions de préparation à partir de GeBr_4 ou du germanium métal, mais seules les deux méthodes précédentes donnent $(\text{NO})_2\text{GeF}_6$ pur.

Étain hexafluorure de nitrosonium.

Ce composé $(\text{NO})_2\text{SnF}_6$ a déjà fait l'objet d'une préparation ⁽²⁶⁾. Nous avons voulu préciser sa formation. L'étain pur se dissout dans le trifluorure de brome, avec une flamme livide; la solution laisse déposer, après refroidissement, des cristaux incolores et fins auxquels Woolf et Emeléus ⁽²⁸⁾ attribuent la formule $\text{SnF}_4 \cdot 1,76\text{BrF}_3$.

Ce sont ces cristaux que nous avons fait réagir avec NOBrF_4 au sein du fluorure de brome. Puis on chasse l'excès de fluorure de brome, et on sublime l'excès de NOBrF_4 dans un tube en nickel vers $120^\circ\text{--}150^\circ$. Le résidu est analysé par voie chimique et par radiocristallographie.

L'étain est dosé gravimétriquement comme SnO_2 , après une double précipitation de l'hydroxyde par l'ammoniaque à l'ébullition en présence de nitrate d'ammonium.

Voici les résultats de deux analyses :

	g p. 100		
	Sn	F	N
N° 1	40,4	38,2	8,5
N° 2	40,1	38,3	9,0
Calculé pour $(\text{NO})_2\text{SnF}_6$	40,55	38,95	9,57

⁽²⁸⁾ A. A. WOOLF et H. J. EMELÉUS, *J. Chem. Soc.*, 1948, 2865.

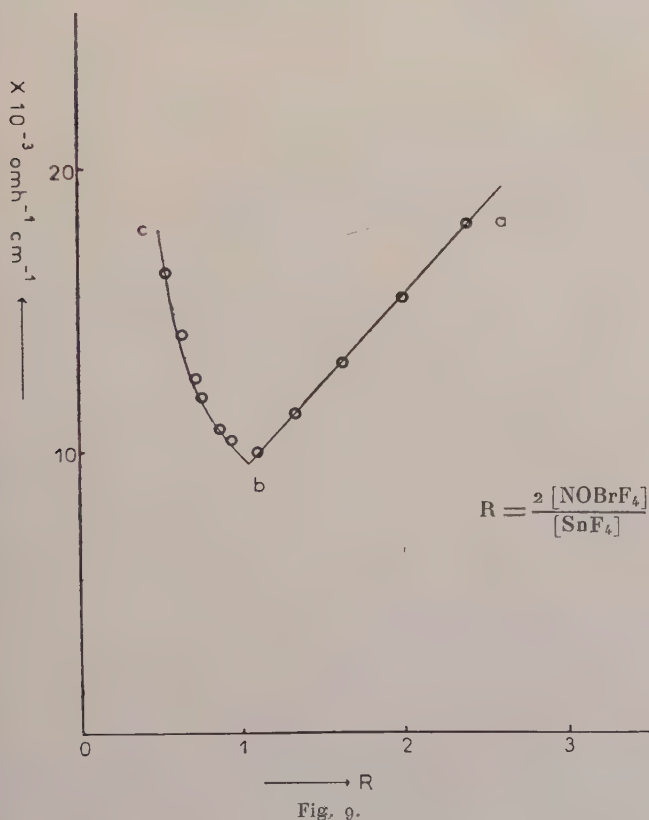
$(\text{NO})_2\text{SnF}_6$ est une poudre blanche qui brunit à l'air humide. L'analyse radiocristallographique, effectuée à l'abri de l'humidité de l'air, montre l'absence de réflexions dues à SnF_4 . Les clichés sont toutefois relativement faibles par suite du grand pouvoir absorbant de l'étain.

La formation de $(\text{NO})_2\text{SnF}_6$ se manifeste par conductimétrie. On réalise la réaction suivante dans BrF_3 :



Nous avons fait deux séries de mesures :

a) *Addition progressive de fluorure d'étain à une solution de NOBrF₄*. — SnF_4 a été préparé par action du fluorure de brome sur de



l'étain pur en feuille. Les cristaux obtenus ont été chauffés vers 250° sous courant d'azote pur et sec, pour les débarrasser de l'excès de fluorure de brome. Le tétrafluorure ainsi obtenu est conservé dans un

tube d'hostafion, au dessiccateur, à l'abri de l'humidité. La courbe 9 concerne une opération effectuée à 20° mettant en œuvre 328 mg de SnF_4 et 328 mg de NOBr_4 pour 10 g environ de trifluorure de brome.

b) *Addition de NOBrF_4 à une solution de fluorure d'étain.* — On utilise SnF_4 (174 mg), préparé de la même manière que précédemment ; on ajoute des cristaux de NOBrF_4 (570 mg), sublimé dans un tube de nickel, température 20° (poids de solvant : environ 10 g au total) (fig. 10).

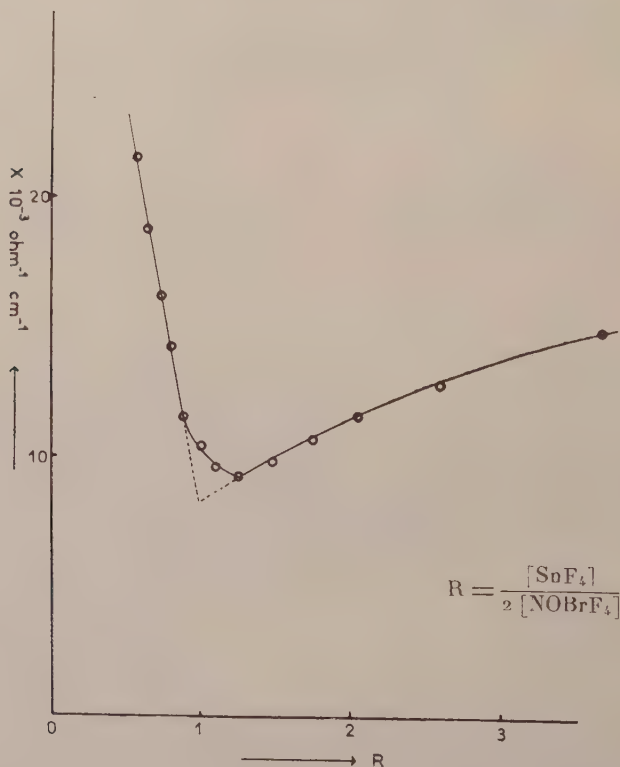
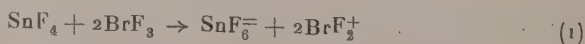


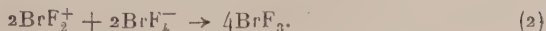
Fig. 10.

Remarque sur la conductimétrie. — Les courbes de conductimétrie (fig. 9 et 10) ont une partie linéaire. Sur la courbe de la figure 9, nous partons en *a* d'une solution pure de NOBrF_4 ; la partie rectiligne correspond à la disparition des ions BrF_4^- :

Solvolyse ionisante du fluorure d'étain :



suivie d'une neutralisation mutuelle des ions du solvant :



Donc, une molécule de SnF_4 fait disparaître deux ions BrF_4^- et apparaître un ion SnF_6^- , la conductibilité décroît.

Lorsque tous les ions BrF_4^- , issus de la dissociation de NOBrF_4 , ont disparu, l'addition de SnF_4 forme trois ions par molécule : SnF_6^- et 2BrF_2^+ ; la conductibilité croît. Mais la dissociation de SnF_4 est limitée par effet de masse lorsque sa concentration augmente. On s'explique ainsi la limitation relative de l'accroissement de la conductibilité.

L'addition ou la disparition des ions BrF_4^- fait varier linéairement la conductivité, ce qui traduit une dissociation complète de NOBrF_4 .

Titane hexafluorure de nitrosonium.

Le fluorure de brome dissout le tétrachlorure de titane avec réaction vive et inflammation ; du chlore et du brome sont libérés. La solution maintenue vers 150° - 200° perd peu à peu son solvant et devient de la couleur et de la consistance du miel.

Il est très difficile d'obtenir un solide correspondant au tétrafluorure pur TiF_4 ; ce dernier est de plus d'une manipulation très délicate, car il est excessivement hygroscopique.

Nous n'avons donc utilisé que des solutions obtenues par action du trifluorure de brome sur le tétrachlorure de titane. Si, à une telle solution, on ajoute des cristaux de NOBrF_4 , la solution obtenue se prend rapidement en masse par apparition d'un volumineux précipité d'aiguilles fines et bien cristallisées, qui constituent sans doute un sel solvaté. Par chauffage vers 150° , ce sel laisse un résidu blanc dont nous avons fait l'analyse.

Le titane est déterminé comme oxyde après double précipitation en milieu ammoniacal à l'ébullition.

Voici des résultats :

	g p. 100		
	Ti	F	N
N° 1	22,2	50,0	11,6
N° 2	22,5	50,2	12,1
Calculé pour $(\text{NO})_2\text{TiF}_6$	21,58	51,37	12,62

Ces nombres s'accordent avec la formule $(\text{NO})_2\text{TiF}_6$. Ce corps avait déjà été préparé par Seel et Massat (²⁷), par réaction dans NOSO_2F , ainsi que par Woolf (²⁶). Le dernier envisageait une solvolysse pour expliquer l'écart entre les nombres donnés pour les analyses et les proportions calculées :



En fait, la courbe de conductibilité indique une dissociation solvolytique du sel ainsi formé. En distillant BrF_3 en présence d'un excès de NOBrF_4 , on remédie en partie à cet inconvénient. En tout cas, l'examen radiocristallographique n'indique pas la présence de TiF_4 .

Étude conductimétrique. — Nous n'avons effectué l'étude conductimétrique que dans un sens : addition de NOBrF_4 à une solution de TiF_4 dans BrF_3 . En effet, l'étude inverse — addition de TiF_4 à une solution

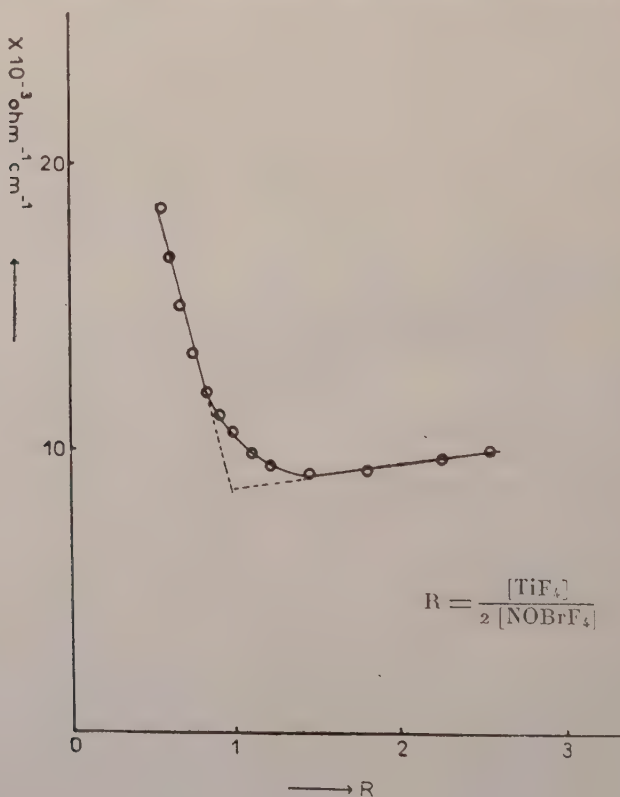


Fig. 11.

de NOBrF_4 — est imprécise pour les raisons suivantes : le résidu de la distillation vers $200^\circ\text{--}250^\circ$ d'une solution de TiF_4 dans BrF_3 contient toujours un peu de solvant. On ne peut élever la température car TiF_4 est assez volatil ($E = 284^\circ$). D'autre part, la grande avidité de ce fluorure pour l'humidité le rend d'un maniement délicat, même en utilisant un dispositif sous atmosphère conditionnée. A titre d'exemple, la courbe de la figure 11 résume une expérience.

On a utilisé une solution contenant 310 mg de titane pour 10 g environ de trifluorure de brome ; elle est additionnée progressivement de 430 mg de NOBrF_4 .

Cette courbe a une allure différente de celle obtenue dans des conditions analogues avec SnF_4 et NOBrF_4 . Elle ne manifeste pas de discontinuité, mais, par extrapolation, en prolongeant le début et la fin qui sont rectilignes, on détermine un point a qui correspond au rapport moléculaire :

$$R = \frac{\text{TiF}_4}{2[\text{NOBrF}_4]} = 1.$$

Nous pouvons ainsi constater la solvolysé de $(\text{NO})_2\text{TiF}_6$ déjà signalée par Woolf ⁽²⁶⁾.

Manganèse hexafluorure de nitrosonium.

Le fluorure de manganèse (III) est très peu soluble dans le fluorure de brome. L'attaque du chlorure de manganèse anhydre par BrF_3 donne un dégagement de chlore et de brome. Le fluorure MnF_3 formé est un précipité brun rouge. Une fraction du manganèse est solubilisée, sans doute sous forme d'un complexe de MnF_3 avec BrF_3 . Le précipité de MnF_3 peut être débarrassé de l'excès de fluorure de brome par chauffage dans une nacelle de téflon vers 200°C sous un courant d'azote sec. Mais il devient insoluble dans le trifluorure de brome. Ce fait a été vérifié par conductimétrie : ni BrF_3 , ni une solution de NOBrF_4 ne présentent de variation de conductibilité même en plusieurs jours après addition de MnF_3 desséché à 200°C .

On peut aussi préparer des solutions de MnF_3 à partir de l'iodate de manganèse que l'on dissout dans BrF_3 . Cependant, bien qu'il soit impossible d'en isoler le tétrafluorure de manganèse, ces solutions se comportent comme si ce corps y existait dissous ⁽²⁹⁾.

Nous avons utilisé une suspension de MnF_3 dans le fluorure de brome et y avons dissous à chaud un excès de NOBrF_4 . On laisse en contact à 100° plusieurs heures, puis on chasse l'excès de BrF_3 et on

⁽²⁹⁾ A. G. SHARPE et A. A. WOOLF, *J. Chem. Soc.*, 1951, 798-801.

sublime l'excès de NOBrF_4 vers $120^\circ\text{--}150^\circ$. On obtient un résidu facilement séparé en deux parties :

- MnF_3 qui n'a pas réagi, rouge brun,
- un composé jaune clair qui donne avec l'eau la réaction des sels de nitrosonium (« test de la goutte d'eau »).

Ce composé, par analyse radiocristallographique, ne présente pas de traces de trifluorure de manganèse, mais donne un cliché analogue à ceux de K_2TiF_6 et de K_2GeF_6 . L'analyse chimique est faite sur un échantillon hydrolysé en flacon bouché (l'hydrolyse en milieu neutre donne un précipité blanc ou pas de précipité du tout, contrairement à MnF_3 qui donne un précipité de MnO_2 hydraté). Le manganèse est séparé par précipitation de l'hydroxyde en milieu ammoniacal, oxydation à chaud et pesée comme oxyde Mn_2O_3 . Nous avons aussi utilisé la colorimétrie du permanganate.

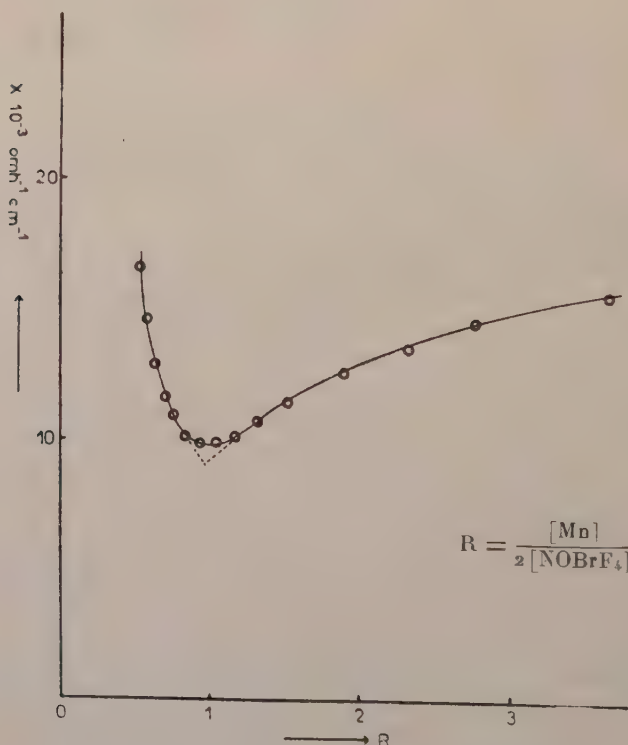


Fig. 12.

Voici des résultats :

	g p. 100		
	Mn	F	N
N° 1 —	23,7	49,0	12,5
N° 2 —	23,8	48,8	12,1
Calculé pour $(\text{NO})_2\text{MnF}_6$	24,0	49,79	12,24

Conductimétrie. — Nous avons mis en évidence la variation de la conductibilité électrique des solutions de fluorure de manganèse par addition de NOBrF_4 . La courbe de la figure 12 illustre une manipulation qui a utilisé une solution de fluorure de manganèse (35,6 mg de manganèse pour 10 g environ de BrF_3), avec addition progressive de 437 mg de NOBrF_4 . On porte en abscisse le rapport moléculaire :

$$R = \frac{(\text{Mn})}{2(\text{NOBrF}_4)}$$

et en ordonnée la conductibilité en $\text{ohm}^{-1} \text{cm}^{-1} \cdot 10^{-3}$.

Un minimum s'observe sur cette courbe pour un rapport R égal à 1, ce qui traduit la formation de $(\text{NO})_2\text{MnF}_6$. Ce « sel » de nitrosonium n'avait pas, à notre connaissance, été signalé jusqu'à présent.

Il n'est pas possible d'examiner le cas inverse : addition de fluorure de manganèse à une solution de NOBrF_4 par suite de l'insolubilité du trifluorure de manganèse sec dans le trifluorure de brome.

RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS

Nous avons apporté notre contribution à l'étude du trifluorure de brome BrF_3 comme milieu ionisé et ionisant. Ce solvant est d'un intérêt tout particulier malgré son extrême réactivité : de nombreuses réactions y sont réalisables, en particulier des échanges d'ions.

Nous avons étudié la base brome tétrafluorure de nitrosonium NOBrF_4 dont l'existence hypothétique avait été envisagée par Woolf (*loc. cit.*). Nous avons isolé cette base et en avons étudié les propriétés.

Mais la réalisation de ce travail était conditionnée par la possibilité de préparer les réactifs fluorés indispensables et qui n'existent pas dans le commerce. Pour cela, nous avons réalisé une cellule à fluor adaptée à nos besoins. Sa réalisation nous a amenés à nous pencher sur un

certain nombre de problèmes relatifs à la préparation du fluor et à sa purification.

1) *Nous avons construit et utilisé une cellule à fluor du type « moyenne température »* (entre 70° et 100° C). — L'anode est en nickel, la cathode en cuivre et le bain d'électrolyte a la composition KF, 3HF avec addition de 1 p. 100 de fluorure de lithium. La cellule contient 3 000 g de ce bain. Nous avons évité les phénomènes de bipolarité et de corrosion excessive du diaphragme en réalisant ce dernier en plastique fluoré : polytétrafluoréthylène ou téflon. C'est à notre connaissance le premier essai fructueux d'utilisation du téflon pour la construction du diaphragme. Si la résistance chimique de ce plastique est bonne, même vis-à-vis du fluor à 100°, on ne peut que déplorer les défaillances mécaniques qui abrègent la durée de vie de ce diaphragme. Nous avons pu cependant opérer, sans avoir à le remplacer, pendant un millier d'ampères heures, ce qui est raisonnable à l'échelle de notre travail.

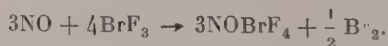
L'intensité de courant utilisée est 8 à 15 ampères sous une tension de 8 à 11 volts, ce qui correspond à un débit gazeux commode pour les expériences de laboratoire.

Cette cellule est encore en service après un travail de plusieurs milliers d'ampères-heures. L'élimination de l'acide fluorhydrique se fait au mieux par voie chimique : action sur le fluorure de sodium pour donner « le fluorure acide » NaF, HF. Dans ce but, nous avons utilisé un dispositif original permettant un passage prolongé des gaz sur le fluorure de sodium en poudre, sans toutefois apporter de résistance supplémentaire à la circulation du fluor ou même s'y opposer par obstruction. Ce dispositif comporte deux colonnes à plateaux garnis de fluorure de sodium sec.

Nous avons préparé le trifluorure de brome par synthèse directe : barbotage de fluor dans le brome liquide. Afin d'obtenir un produit pur, nous avons effectué cette opération dans un appareil en plastiques fluorés. Un traitement ultérieur permet d'éliminer les impuretés volatiles.

Le trifluorure de brome ainsi obtenu possède une conductibilité de $7,0 \cdot 10^{-3} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ à 20° C.

2) *Le brome tétrafluorure de nitrosonium* NOBrF₄ résulte de l'action, au voisinage de 20° C, de l'oxyde d'azote NO sur le trifluorure de brome :



La réaction est rapide et exothermique. Le produit obtenu, solide blanc, peut être purifié par sublimation vers 100°-120° C dans un appareil de nickel. On obtient ainsi NOBrF₄ très pur et parfaitement cristallisé sous forme de prismes ou d'octaèdres quadratiques.

PLANCHE I



Fig. 1

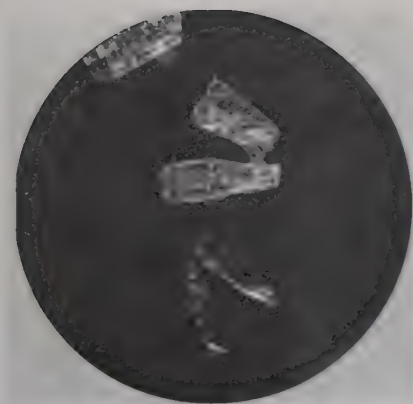


Fig. 2

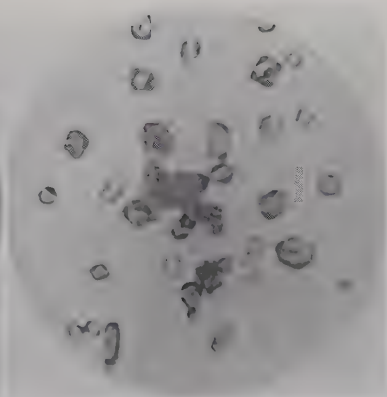


Fig. 3

PLANCHE I (suite)

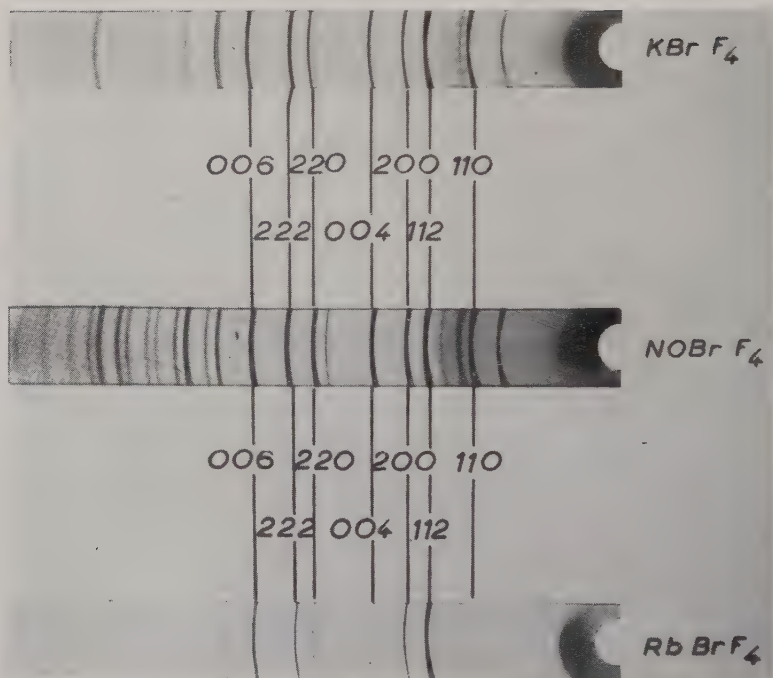


Fig. 4.

Enfin, nous avons mis à profit la différence de solubilité de NOBrF_4 dans le trifluorure de brome entre 0° et 100° , pour le purifier par recristallisation ; en refroidissant des solutions saturées à chaud, on obtient de fines aiguilles non « solvatées » et possédant la même forme cristalline que le produit sublimé.

La structure quadratique $\left(\frac{c}{a} = 1,73\right)$ avec 4 molécules par maille semble être sans équivoque. Nous avons obtenu pour les paramètres de la maille :

$$\begin{aligned} a &= 6,28 \pm 0,04 \text{ \AA} \\ c &= 10,84 \pm 0,06 \text{ \AA} \end{aligned}$$

La densité mesurée au pycnomètre :

$$d = 2,93 - 2,95 \text{ à } 20^\circ \text{ C}$$

est en accord avec la densité calculée à l'aide des données cristallographiques.

La structure de NOBrF_4 semble voisine de celle de KBrF_4 qui a fait l'objet d'un récent travail (S. Siégel, *loc. cit.*).

Du point de vue chimique, le brome tétrafluorure de nitrosonium possède une grande réactivité. Son hydrolyse est facile ; il se colore et donne un brouillard à l'air humide. L'eau liquide le détruit rapidement avec un bruit strident. De nombreux solvants organiques sont attaqués, parfois avec inflammation.

De nature ionique, le brome tétrafluorure de nitrosonium donne avec le trifluorure de brome des solutions conductrices du courant électrique. La conductibilité à 20° C croît linéairement avec la concentration, pour des solutions de titre inférieur à $\frac{M}{5}$; la pente de la droite est environ : $1,2 \cdot 10^{-2} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1} / \text{mole}$.

La nature ionique de ce composé et sa dissociation en solution dans le trifluorure de brome :



semblent confirmées par les réactions auxquelles il donne lieu au sein de ce liquide.

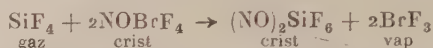
Nous avons été ainsi amenés à étudier le comportement des solutions de NOBrF_4 dans BrF_3 . Le brome tétrafluorure de nitrosonium y manifeste des propriétés basiques. Cela est en accord avec son ionisation si l'on admet pour le solvant l'équilibre :



NOBrF_4 est donc une base analogue à KBrF_4 , NaBrF_4 , $\text{Ca}(\text{BrF}_4)_2$, déjà isolées et étudiées.

3) La neutralisation de la « base » NOBrF_4 par un « acide » en milieu de trifluorure de brome donne un « sel de nitrosonium ».

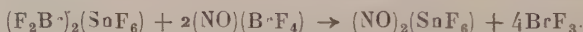
a) Dérivés du silicium et du germanium. — La réaction :



se fait au voisinage de 20°C ; elle est quantitative. Cette réaction entre un anhydride et une base peut être comparée à la carbonatation d'un alcali par le gaz carbonique. $(\text{NO})_2\text{SiF}_6$ est un solide blanc cristallisé ; il est volatil et peut être sublimé vers 250°C .

Le dérivé correspondant au germanium $(\text{NO})_2\text{GeF}_6$ s'obtient de la même façon et possède des propriétés voisines. Son spectre de rayons X, en particulier, présente des raies aux mêmes positions respectives et avec des intensités comparables. Solide blanc, il est totalement et rapidement hydrolysé à l'air humide, comme $(\text{NO})_2\text{SiF}_6$. Il est moins volatil que le dérivé du silicium.

b) Dérivés de l'étain, du titane et du manganèse. — Les « acides » correspondant à SnF_4 , TiF_4 et à un hypothétique tétrafluorure de manganèse MnF_4 ne sont pas connus. Leurs solutions ont toutefois des propriétés acides et réagissent avec NOBrF_4 . On peut ainsi isoler par évaporation des solutions correspondantes, les « sels » $(\text{NO})_2\text{SnF}_6$, $(\text{NO})_2\text{TiF}_6$, $(\text{NO})_2\text{MnF}_6$. La réaction qui leur donne naissance est du type :



Nous avons utilisé la conductimétrie pour confirmer ces réactions. La conductibilité électrique d'une solution de fluorure métallique décroît d'abord par addition de NOBrF_4 , puis croît ensuite, après un minimum correspondant à un rapport :

$$R = \frac{\text{MeF}_4}{2(\text{NOBrF}_4)} = 1.$$

On peut noter que ces « sels » n'accroissent que peu la conductibilité du solvant.

$(\text{NO})_2\text{SnF}_6$ est un solide blanc, soluble dans le trifluorure de brome, d'où on peut l'isoler par évaporation.

$(\text{NO})_2\text{TiF}_6$, blanc également, subit par contre une « solvolysé » assez nette, confirmée par l'absence de point anguleux sur la courbe de conductibilité. On peut toutefois l'obtenir en évaporant sa solution en présence d'un excès de NOBrF_4 .

$(\text{NO})_2\text{MnF}_6$ est jaune, comme K_2MnF_6 ; son hydrolyse est très rapide. Ce « sel » n'avait pas encore été signalé.

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Chromatographie de gaz.

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 30 avril 1959.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

J. PÉRÈS.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

JEAN SARRAILH.

